



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121688033 A

(43) 申请公布日 2026.03.17

(21) 申请号 202511853635.0

(22) 申请日 2025.12.10

(71) 申请人 大连融科储能装备有限公司

地址 116000 辽宁省大连市高新技术产业  
园区信达街22号

(72) 发明人 张超 赵佳奇 王晓锐 李志明  
刘若男 郭侨 刘晶 丁月茹  
任美涵 吴静波 王世宇 胡爽  
万一来 李俊

(74) 专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理有  
限公司 11613  
专利代理师 李国秀

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书3页 说明书23页 附图1页

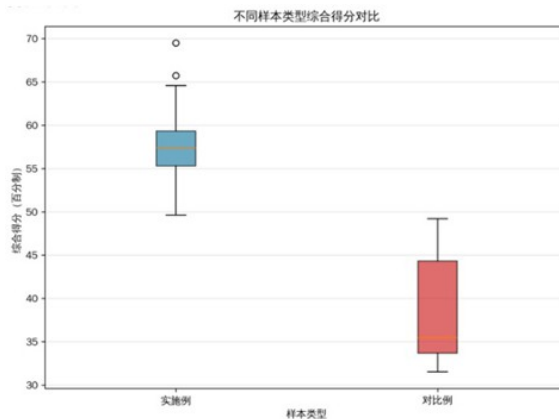
(54) 发明名称

多元混酸电解液的支持电解液及全钒液流  
电池

(57) 摘要

本发明属于用于液流电池的电解液,尤其是一种多元混酸电解液的支持电解液及全钒液流电池。电解液包括正极电解液和负极电解液,且正极电解液和负极电解液分别包含基础组分和添加组分;基础组分包含硫酸根离子、碘离子、氢离子和钒离子;添加组分包含氯离子和溴离子中的一种或两种;电解液离子摩尔浓度满足如下关系: $0.5M \leq c(H^+) \leq 7.2M$ ;  $1.6M \leq c(V^{n+}) \leq 2.7M$ ;  $0.01M \leq c(I^-) \leq 2.0M$ ;  $0.5M \leq c(SO_4^{2-}) \leq 6.05M$ ;  $1.16 \leq [c(SO_4^{2-}) + c(Cl^-) + c(Br^-) + c(I^-)] / c(V^{n+}) \leq 4.75$ ;  $0.0038 \leq [c(Cl^-) + c(Br^-) + c(I^-)] / c(SO_4^{2-}) \leq 21.8$ 。本发明在电解液中引入  $I^-$  或  $ClI$ 、 $BrI$  和  $ClBr$  中至少一种,并根据活性物质的相互作用对电解液中各离子摩尔浓度通过函数式进行限定,实现了在充分利用钒提供的容量基础上提升电解液的综合电化学性能。

CN 121688033 A



1. 一种多元混酸电解液的支持电解液,其特征在于,包括:

正极电解液和负极电解液,且正极电解液和负极电解液分别包含基础组分和添加组分;

所述基础组分包含硫酸根离子、碘离子、氢离子和钒离子;在充放电运行过程中正极电解液中的钒离子的价态组成为正四价与正五价;负极电解液中的钒离子的价态组成为正二价与正三价;

所述添加组分包含氯离子和溴离子中的一种或两种;

正极电解液和负极电解液中的离子摩尔浓度满足如下关系:

$$0.5\text{M} \leq c(\text{H}^+) \leq 7.2\text{M};$$

$$1.6\text{M} \leq c(\text{V}^{n+}) \leq 2.7\text{M};$$

$$0.01\text{M} \leq c(\text{I}^-) \leq 2.0\text{M};$$

$$0.5\text{M} \leq c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 6.05\text{M};$$

$$1.16 \leq [c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) \leq 4.75;$$

$$0.0038 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 21.8.$$

2. 根据权利要求1所述的支持电解液,其特征在于,若添加组分为氯离子,则氯离子摩尔浓度满足: $0 \leq c(\text{Cl}^-) \leq 7.9\text{M}$ ;若添加组分为溴离子,则溴离子摩尔浓度满足: $0 \leq c(\text{Br}^-) \leq 7.9\text{M}$ ;若添加组分为氯离子和溴离子,则溴和氯的总摩尔浓度满足 $0 < c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) \leq 9.9\text{M}$ ,且溴离子和氯离子的摩尔浓度不同时取零。

3. 根据权利要求1所述的支持电解液,其特征在于, $0 < c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) \leq 7.0\text{M}$ ;  $0.01\text{M} \leq c(\text{I}^-) \leq 1.1\text{M}$ 。

4. 根据权利要求1所述的支持电解液,其特征在于,正极电解液与负极电解液除钒离子外,其余基础组分和添加组分的离子种类相同。

5. 根据权利要求1所述的支持电解液,其特征在于,硫酸根的引入形式包括但不限于通过添加硫酸、亚硫酸、硫酸金属盐、亚硫酸金属盐、三氧化硫和二氧化硫中的至少一种;

其中,碘离子的引入形式包括但不限于通过添加氢碘酸、高碘酸、次碘酸、碘盐和碘单质中的至少一种;

其中,氯离子的引入形式包括但不限于通过添加盐酸、高氯酸、次氯酸、氯盐和氯气中的至少一种;

其中,溴离子的引入形式包括但不限于通过添加氢溴酸、高溴酸、次溴酸、溴盐和溴单质中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的支持电解液,其特征在于,正极电解液和负极电解液中钒离子摩尔浓度为2.0-2.7M;溴离子和氯离子摩尔浓度不同时取零,且正极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为0.5M-7.0M,负极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为1.0M-8.4M,两侧电解液碘离子浓度 0.01-1.1M;硫酸根摩尔浓度为0.8-4.2M;氢离子浓度为1.3M-7.2M且符合电荷平衡;电解液中离子摩尔浓度满足如下算式:

$$\text{正极侧: } [c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 1.46 - 3.96;$$

$$[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.167 - 8.0;$$

$$\text{负极侧: } [c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 1.93 - 4.60;$$

$$[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.24 - 10.5.$$

7. 根据权利要求1或6所述的支持电解液,其特征在于,正极电解液和负极电解液中的添加组分包含碘离子、氯离子和溴离子;

正极电解液和负极电解液中钒离子摩尔浓度为2-2.4M;

溴离子和氯离子摩尔浓度分别 $>0$ ,且正极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为3.5M-7M,负极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为5.5M-7M,两侧电解液碘离子浓度0.01-1.1M;

硫酸根摩尔浓度为1.0-3.0M;

氢离子浓度为3.5-7.2M且符合电荷平衡;

电解液中离子摩尔浓度满足如下算式:

$$\text{正极侧: } [c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)] / c(\text{V}^{n+}) = 3.0 - 3.96;$$

$$[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)] / c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.4 - 6.0;$$

$$\text{负极侧: } [c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)] / c(\text{V}^{n+}) = 4.0 - 4.5;$$

$$[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)] / c(\text{SO}_4^{2-}) = 2.2 - 4.67.$$

8. 根据权利要求6所述的支持电解液,其特征在于,所述电解液组成如下:

正极电解液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的摩尔浓度为1.0-3.0M, $\text{I}^-$ 的摩尔浓度为0.01M-1.1M, $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 的摩尔浓度之和为0.49-5.9M, $\text{VO}^{2+}$ 的摩尔浓度为2M-2.4M, $\text{H}^+$ 的摩尔浓度为1.3M-7.2M且与各阴离子引入的阳离子共同维持电荷平衡;

负极电解液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的摩尔浓度为1.5M-4.05M, $\text{I}^-$ 的摩尔浓度为0.01M-1.1M, $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 的摩尔浓度之和为1-6.9M, $\text{V}^{3+}$ 的摩尔浓度为2M-2.4M, $\text{H}^+$ 的摩尔浓度为1.3M-7.2M且与各阴离子引入的阳离子共同维持电荷平衡。

9. 根据权利要求1或8所述的支持电解液,其特征在于,所述电解液组成为:

正极电解液中离子组成为1M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1M的 $\text{Cl}^-$ 、4.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、3.5M的 $\text{H}^+$ 、0.5M的 $\text{K}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为1.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1M的 $\text{Cl}^-$ 、5.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、3.5M的 $\text{H}^+$ 、0.5M的 $\text{K}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ ; 或者

正极电解液中离子组成为2.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、4M的 $\text{Cl}^-$ 、1.9M的 $\text{Br}^-$ 、1.1M的 $\text{I}^-$ 、7.2M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为3M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、4M的 $\text{Cl}^-$ 、1.9M的 $\text{Br}^-$ 、1.1M的 $\text{I}^-$ 、5.8M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ ; 或者

正极电解液中离子组成为2.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1.7M的 $\text{Br}^-$ 、1.79M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、4.5M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为2.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.7M的 $\text{Br}^-$ 、2.79M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、4.5M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ ; 或者

正极电解液中离子组成为2M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2M的 $\text{Cl}^-$ 、2.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、5M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为2M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2M的 $\text{Cl}^-$ 、4.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、5M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ ; 或者

正极电解液中离子组成为3.0M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.49M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、1.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为3.0M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.89M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、1.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ ; 或者

正极电解液离子组成为2.85M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、1.9M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为4.05M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、1.9M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ ; 或者

正极电解液中离子组成为2M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、3.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为2M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、5.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。

10. 一种全钒液流电池,所述电池包括电极和隔膜,所述电极包括正极电极和负极电极,正极电极与隔膜之间的腔体内填充有正极电解液,负极电极与隔膜之间的腔体内填充有负极电解液,其特征在于,所述正极电解液和负极电解液权利要求1-9任一项所述的支持电解液。

## 多元混酸电解液的支持电解液及全钒液流电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于用于液流电池的电解液,尤其是一种多元混酸电解液的支持电解液及全钒液流电池。

### 背景技术

[0002] 全钒液流电池电解液是由支持电解质与不同价态的钒离子构成的混合溶液,是电池电能的载体,其包括正极电解液和负极电解液。正极电解液:通常由含有 $\text{VO}^{2+}$ 和 $\text{VO}_2^+$ 的硫酸溶液组成,这两种离子分别是四价钒和五价钒在酸性环境中的存在形式。负极电解液一般是含 $\text{V}^{2+}$ 和 $\text{V}^{3+}$ 离子的硫酸溶液。

[0003] 目前还涉及混酸体系的电解液,如 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HCl}$ :这种体系可有效改善钒离子的溶解性和电化学活性,相比传统硫酸体系能让能量密度得到提升,也能拓宽工作温度范围,但长期运行存在稳定性不足和强腐蚀性等问题。 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ :磷酸盐离子能显著提升钒在高温环境下的稳定性,抑制 $\text{V}_2\text{O}_5$ 沉淀物生成,将系统热稳定性提升至 $40^\circ\text{C}$ 以上,但总磷酸盐浓度过高时可能会导致 $\text{VOPO}_4$ 沉淀。此外,还可以使用一些添加剂,如钼酸钠可提高负极电解液电化学活性以及 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 电对反应可逆性,磷酸盐类(如 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )能形成V-O-P键抑制沉淀生成。此外一些含有羧基或氨基的有机添加剂,如马来酸酐可通过螯合作用稳定钒离子,而D-山梨醇也能与 $\text{VO}^{2+}$ 形成络合物提升V电解质溶解度。

[0004] 目前绝大多数的全钒液流电池电解液常用的支持电解液为钒的硫酸金属盐、氯化盐、硫酸、盐酸或硫酸和盐酸的混合酸组成。这种支持电解液中的几类阴离子组分只提供导电或在高温下稳定五价钒的作用,对电解液的能量密度基本无贡献。

[0005] 已有一些技术方案提出,在电解液中加入钒以外的第二种活性物质,例如CN118016948A公开提供了一种多活性物质电解液,上述电解液包括能够分别参与电化学储能的第一活性物质和第二活性物质,上述第一活性物质包括钒离子;其中,在多活性物质电解液为正极电解液的情况下,第二活性物质包括铁离子、钛离子、锰离子、铬离子、铜离子、铈离子、碘离子、碘单质、溴离子或溴单质中的至少一种;在多活性物质电解液为负极电解液的情况下,第二活性物质包括三价铁离子、二价锡离子、三价铬离子、一价铜离子或多硫离子中的至少一种。第一活性物质的浓度为 $0.1\text{-}2.2\text{M}$ ,第二种活性物质的浓度为 $0.1\text{-}15.0\text{M}$ 。上述支持电解质提供的总氢离子浓度为 $0.01\text{-}10\text{M}$ 。该方案通过在液流电池电解液中加入多种活性物质,形成多活性物质电解液,解决了全钒液流电池能量密度和温度阈值的问题,提高了全钒液流电池的能量密度,并同时提高全钒液流电池运行的工作温度阈值和功率密度。

[0006] 然而,上述方案中仅提到在正极电解液中加入碘离子、碘单质、溴离子或溴单质中的至少一种,其电解液中第一活性物质、第二活性物质的浓度范围很宽,电解液中各离子的摩尔浓度选择具有很大的随意性,且该方案未考虑多元活性物质及其之间存在的相互作用及不同离子组合对电极电势的调节作用,而电解液的电化学性能是各离子综合作用的结果,不取决于单个离子的添加或浓度的变化,本领域技术人员难以从该方案中获得综合电

化学性能优异的全钒液流电池的支持电解液。

## 发明内容

[0007] (一)要解决的技术问题

[0008] 鉴于现有技术的上述缺点、不足,本发明提供一种全钒液流电池的多元混酸电解液的支持电解液,引入产物为ClI、BrI和ClBr中至少一种的反应路径,同时考虑到多元活性物质之间的相互作用,对电解液中离子的摩尔浓度以函数式进行限定,借此可在充分利用钒提供的容量基础上,通过ClI、BrI或ClBr参与电化学反应从而有效利用它们提供的容量,并通过阴离子组分之间的相互作用调整阴离子反应电位,以改变充放电过程的反应路径,提升电极反应动力学性能,最终实现提升电解液的综合电化学性能。

[0009] (二)技术方案

[0010] 第一方面,本发明提供一种多元混酸电解液的支持电解液,其包括:

[0011] 正极电解液和负极电解液,且正极电解液和负极电解液分别包含基础组分和添加组分;

[0012] 所述基础组分包含硫酸根离子、碘离子、氢离子和钒离子;在充放电运行过程中正极电解液中的钒离子的价态组成为正四价与正五价;负极电解液中的钒离子的价态组成为正二价与正三价;

[0013] 所述添加组分包含氯离子和溴离子中的一种或两种;

[0014] 正极电解液和负极电解液中的离子摩尔浓度满足如下关系:

[0015]  $0.5\text{M} \leq c(\text{H}^+) \leq 7.2\text{M}$ ;

[0016]  $1.6\text{M} \leq c(\text{V}^{n+}) \leq 2.7\text{M}$ ;

[0017]  $0.01\text{M} \leq c(\text{I}^-) \leq 2.0\text{M}$ ;

[0018]  $0.5\text{M} \leq c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 6.05\text{M}$ ;

[0019]  $1.16 \leq [c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)] / c(\text{V}^{n+}) \leq 4.75$ ;

[0020]  $0.0038 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)] / c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 21.8$ 。

[0021] 根据本发明的较佳实施例,若添加组分为氯离子,则氯离子摩尔浓度满足: $0 \leq c(\text{Cl}^-) \leq 7.9\text{M}$ ;若添加组分为溴离子,则溴离子摩尔浓度满足: $0 \leq c(\text{Br}^-) \leq 7.9\text{M}$ ;若添加组分为氯离子和溴离子,则溴和氯的总摩尔浓度满足 $0 < c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) \leq 9.9\text{M}$ ,溴离子和氯离子的摩尔浓度不同时取零。

[0022] 其中 $c(\text{H}^+)$ 表示氢离子的摩尔浓度, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 表示硫酸根离子的摩尔浓度, $c(\text{Cl}^-)$ 表示氯离子的摩尔浓度, $c(\text{Br}^-)$ 表示溴离子的摩尔浓度, $c(\text{I}^-)$ 表示碘离子的摩尔浓度, $c(\text{V}^{n+})$ 表示钒离子的摩尔浓度。

[0023] 根据本发明的较佳实施例, $0 < c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) \leq 7.0\text{M}$ ; $0.01\text{M} \leq c(\text{I}^-) \leq 1.1\text{M}$ 。

[0024] 根据本发明的较佳实施例,正极电解液与负极电解液除钒离子外,其余基础组分和添加组分的离子种类相同。

[0025] 根据本发明的较佳实施例,其中,硫酸根的引入形式包括但不限于通过添加硫酸、亚硫酸、硫酸金属盐、亚硫酸金属盐、三氧化硫和二氧化硫中的至少一种。优选地,硫酸金属盐例如为硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾等;亚硫酸金属盐例如为亚硫酸锂、亚硫酸钠、亚硫酸钾等。

[0026] 硫酸盐或亚硫酸盐应避免使用铵盐,铵盐引入电解液后会因为五价钒和卤素单质的强氧化性而分解,造成电解液的价态失衡,不推荐使用。

[0027] 其中,碘离子的引入形式包括但不限于通过添加氢碘酸、高碘酸、次碘酸、碘盐和碘单质中的至少一种。碘盐例如为碘化锂、碘化钠、碘化钾等。

[0028] 其中,氯离子的引入形式包括但不限于通过添加盐酸、高氯酸、次氯酸、氯盐和氯气中的至少一种;氯盐例如为氯化锂、氯化钠、氯化钾等。

[0029] 其中,溴离子的引入形式包括但不限于通过添加氢溴酸、高溴酸、次溴酸、溴盐和溴单质中的至少一种;溴盐例如为溴化锂、溴化钠、溴化钾等。

[0030] 根据本发明的较佳实施例,其中,正极电解液和负极电解液中钒离子摩尔浓度为2.0-2.7M;溴离子和氯离子摩尔浓度不同时取零,且正极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为0.5M-7.0M,负极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为1.0M-8.4M,两侧电解液碘离子浓度 0.01-1.1M;硫酸根摩尔浓度为0.8-4.2M;氢离子浓度为1.3M-7.2M且符合电荷平衡;电解液中离子摩尔浓度满足如下算式:

[0031] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 1.46-3.96$ ;

[0032]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.167-8.0$ ;

[0033] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 1.93-4.60$ ;

[0034]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.24-10.5$ 。

[0035] 根据本发明的较佳实施例,其中,正极电解液和负极电解液中的添加组分包含碘离子、氯离子和溴离子;

[0036] 正极电解液和负极电解液中钒离子摩尔浓度为2-2.4M;

[0037] 溴离子和氯离子摩尔浓度分别 $>0$ ,且正极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为3.5M-7M,负极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为5.5M-7M,两侧电解液碘离子浓度0.01-1.1M;

[0038] 硫酸根摩尔浓度为1.0-3.0M;

[0039] 氢离子浓度为3.5-7.2M且符合电荷平衡;

[0040] 电解液中离子摩尔浓度满足如下算式:

[0041] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 3.0-3.96$ ;

[0042]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.4-6.0$ ;

[0043] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 4.0-4.5$ ;

[0044]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 2.2-4.67$ 。

[0045] 根据本发明的较佳实施例,所述电解液组成如下:正极电解液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的摩尔浓度为1.0-3.0M, $\text{I}^-$ 的摩尔浓度为0.01M-1.1M, $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 的摩尔浓度之和为0.49-5.9M, $\text{VO}^{2+}$ 的摩尔浓度为2M-2.4M, $\text{H}^+$ 的摩尔浓度为1.3M-7.2M且与各阴离子引入的阳离子共同维持电荷平衡;

[0046] 负极电解液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的摩尔浓度为1.5M-4.05M, $\text{I}^-$ 的摩尔浓度为0.01M-1.1M, $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 的摩尔浓度之和为1-6.9M, $\text{V}^{3+}$ 的摩尔浓度为2M-2.4M, $\text{H}^+$ 的摩尔浓度为1.3M-7.2M且与各阴离子引入的阳离子共同维持电荷平衡。

[0047] 根据本发明的较佳实施例,所述电解液组成为:

[0048] 正极电解液中离子组成为1M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1M的 $\text{Cl}^-$ 、4.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、3.5M的 $\text{H}^+$ 、

0.5M的 $K^+$ 和2M的 $VO^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为1.5M的 $SO_4^{2-}$ 、1M的 $Cl^-$ 、5.9M的 $Br^-$ 、0.1M的 $I^-$ 、3.5M的 $H^+$ 、0.5M的 $K^+$ 和2M的 $V^{3+}$ ; 或者

[0049] 正极电解液中离子组成为2.5M的 $SO_4^{2-}$ 、4M的 $Cl^-$ 、1.9M的 $Br^-$ 、1.1M的 $I^-$ 、7.2M的 $H^+$ 和2.4M的 $VO^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为3M的 $SO_4^{2-}$ 、4M的 $Cl^-$ 、1.9M的 $Br^-$ 、1.1M的 $I^-$ 、5.8M的 $H^+$ 和2.4M的 $V^{3+}$ ; 或者

[0050] 正极电解液中离子组成为2.5M的 $SO_4^{2-}$ 、1.7M的 $Br^-$ 、1.79M的 $Cl^-$ 、0.01M的 $I^-$ 、4.5M的 $H^+$ 和2M的 $VO^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为2.5M的 $SO_4^{2-}$ 、2.7M的 $Br^-$ 、2.79M的 $Cl^-$ 、0.01M的 $I^-$ 、4.5M的 $H^+$ 和2M的 $V^{3+}$ ; 或者

[0051] 正极电解液中离子组成为2M的 $SO_4^{2-}$ 、2M的 $Cl^-$ 、2.9M的 $Br^-$ 、0.1M的 $I^-$ 、5M的 $H^+$ 和2M的 $VO^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为2M的 $SO_4^{2-}$ 、2M的 $Cl^-$ 、4.9M的 $Br^-$ 、0.1M的 $I^-$ 、5M的 $H^+$ 和2M的 $V^{3+}$ ; 或者

[0052] 正极电解液中离子组成为3.0M的 $SO_4^{2-}$ 、0.49M的 $Cl^-$ 、0.01M的 $I^-$ 、1.7M的 $H^+$ 和2.4M的 $VO^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为3.0M的 $SO_4^{2-}$ 、2.89M的 $Cl^-$ 、0.01M的 $I^-$ 、1.7M的 $H^+$ 和2.4M的 $V^{3+}$ ; 或者

[0053] 正极电解液离子组成为2.85M的 $SO_4^{2-}$ 、0.5M的 $Cl^-$ 、0.5M的 $I^-$ 、1.9M的 $H^+$ 和2.4M的 $VO^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为4.05M的 $SO_4^{2-}$ 、0.5M的 $Cl^-$ 、0.5M的 $I^-$ 、1.9M的 $H^+$ 和2.4M的 $V^{3+}$ ; 或者

[0054] 正极电解液中离子组成为2M的 $SO_4^{2-}$ 、3.9M的 $Br^-$ 、0.1M的 $I^-$ 、4M的 $H^+$ 和2M的 $VO^{2+}$ ; 负极电解液中离子组成为2M的 $SO_4^{2-}$ 、5.9M的 $Br^-$ 、0.1M的 $I^-$ 、4M的 $H^+$ 和2M的 $V^{3+}$ 。

[0055] 第二方面, 本发明提供一种全钒液流电池, 所述电池包括电极和隔膜, 所述电极包括正极电极和负极电极, 正极电极与隔膜之间的腔体内填充有正极电解液, 负极电极与隔膜之间的腔体内填充有负极电解液, 所述正极电解液和负极电解液均为上述方案中的支持电解液。

[0056] (三) 有益效果

[0057] 本发明通过优化电解液离子组成与浓度配比, 创新引入多卤离子协同体系, 解决了传统电解液效率、稳定性与安全性的平衡难题。通过在电解液中引入碘离子与氯离子、溴离子的协同体系, 通过离子相互作用生成 $ClI$ 、 $BrI$ 、 $ClBr$ 等产物, 一方面利用碘离子具有快速得失电子的特点, 可在电解液中成为良好的电子转移载体, 同时也使 $ClI$ 、 $BrI$ 、 $ClBr$ 等产物成为高效传递电子的媒介, 从而重构电极反应路径, 精准调整电极电势, 提升反应可逆性; 另一方面, 还可利用碘离子以及 $ClI$ 、 $BrI$ 、 $ClBr$ 的储能作用。

[0058] 本发明的方案明确了碘离子的最优浓度区间, 避免“无碘低效”与“高碘失衡”问题; 在不含碘离子时能量效率、电压效率显著下降; 碘离子浓度过高则易转化为难以发生逆反应的碘单质, 引发钒电解液价态失衡, 导致库伦效率、能量密度衰减及自放电加剧。在碘离子基础上, 再引入 $Cl^-$ 可将电极反应产物从 $I_2$ 转化为 $ICl$ , 同时提升电极对电势与反应可逆性, 搭配 $Br^-$ 进一步优化电化学性能, 避免单一卤离子体系的性能短板。

[0059] 通过限定硫酸根与卤离子配比范围的优化, 避免硫酸根浓度过低、卤离子占比过大导致的氯气析出严重与能量效率不足问题。在本发明的四元混酸电解液中, 实施例21-28所采用的“碘+溴+氯+硫酸根”四元混酸体系为优选方案, 该体系在维持高电压效率、能量效率与能量密度的同时, 有效缓解电解液析出与电极腐蚀问题, 实现综合性能突破。

[0060] 本发明通过限定电解液中主要单个离子浓度的范围( $c(H^+)$ )、 $c(V^{n+})$ 、 $c(I^-)$ 、 $c$

$(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})$ 及 $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ 的比值范围,可兼顾电化学活性与结构稳定性,适配长期循环使用需求。

### 附图说明

[0061] 图1为电解液性能综合评价得分的排名前10名。

[0062] 图2为实施例和对比例电解液性能综合评价的区分度。

### 具体实施方式

[0063] 为了更好的解释本发明,以便于理解,下面结合附图和具体实施例对本发明作详细描述。

[0064] 实施例1

[0065] 本实施例提供一种全钒液流电池的多元混酸电解液的支持电解液,制备方法为:将高纯四氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_4$ )与高纯三氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_3$ )分别溶解于硫酸与氢碘酸混酸溶液中,制成用于硫酸与氢碘酸作为支持电解质的前驱液,其中正极为四价钒的二元混酸电解液,负极为三价钒的二元混酸电解液,向前驱液中加入硫酸、氢碘酸和水调整配方获得全钒液流电池二元混酸电解液。正极电解液中离子组成为1.845M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、0.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{VO}^{2+}$ ;负极电解液中离子组成为2.645M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、0.5 M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 。

[0066] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0067] 正极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=1.16$ ;

[0068]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=0.0054$ ;

[0069] 负极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=1.66$ ;

[0070]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=0.0038$ 。

[0071] 实施例2

[0072] 本实施例提供一种全钒液流电池的多元混酸电解液的支持电解液,制备方法参见实施例1,不同之处在于预设离子浓度不同,主要包括提高 $\text{I}^-$ 的浓度。其中,正极电解液中离子组成为1.85M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1M的 $\text{I}^-$ 、1.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为2.65M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1M的 $\text{I}^-$ 、1.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M  $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 。

[0073] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0074] 正极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=1.78$ ;

[0075]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=0.54$ ;

[0076] 负极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=2.28$ ;

[0077]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=0.38$ 。

[0078] 实施例3

[0079] 本实施例是在实施例1基础上,在正极电解液和负极电解液中引入氯。具体制备方法为:将高纯四氧化二钒与高纯三氧化二钒分别溶解于硫酸、盐酸和氢碘酸混酸溶液中,制成用于硫酸、盐酸与氢碘酸作为支持电解质的前驱液,其中正极为四价钒的三元混酸电解液,负极为三价钒的三元混酸电解液,向前驱液中加入硫酸、盐酸、氢碘酸和水调整配方获得全钒液流电池三元混酸电解液。其中,所得三元混酸电解液包括正极电解液和负极电

液。正极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.69M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、0.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、4.29M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、0.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0080] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0081] 正极侧： $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=2$ ；

[0082]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=5.4$ ；

[0083] 负极侧： $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=3$ ；

[0084]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=8.6$ 。

[0085] 实施例4

[0086] 本实施例是在实施例2基础上增加硫酸根浓度并引入氯离子。具体制备方法同实施例3，不同之处在于电解液中离子浓度不同。其中，正极电解液离子组成为2.85M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、3.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为3.65M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、3.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0087] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0088] 正极侧： $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=2.41$ ；

[0089]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=0.35$ ；

[0090] 负极侧： $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=2.91$ ；

[0091]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=0.27$ 。

[0092] 实施例5

[0093] 本实施例的正极电解液离子组成为4.9M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.6M的 $\text{I}^-$ 、7.2M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为5.7M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.6M的 $\text{I}^-$ 、7.2M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 。

[0094] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0095] 正极侧： $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=3.44$ ；

[0096]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=0.12$ ；

[0097] 负极侧： $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=3.94$ ；

[0098]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=0.11$ 。

[0099] 实施例6

[0100] 本实施例是在实施例4基础增加钒离子的摩尔浓度。具体制备方法同实施例4，不同之处在于电解液中离子浓度不同。其中，正极电解液离子组成为2.85M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、2.7M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为3.85M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、2.7M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0101] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0102] 正极侧： $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=1.93$ ；

[0103]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=0.35$ ；

[0104] 负极侧： $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{n+})=2.43$ ；

[0105]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-})=0.26$ 。

[0106] 实施例7

[0107] 本实施例是在实施例6基础增加硫酸的摩尔浓度。具体制备方法同实施例4，不同

之处在于电解液中离子浓度不同。其中,正极电解液离子组成为4.7M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、6.4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为5.7M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、6.4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0108] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0109] 正极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{\text{nt}}) = 2.85$ ;

[0110]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) = 0.21$ ;

[0111] 负极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{\text{nt}}) = 3.35$ ;

[0112]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) = 0.18$ 。

[0113] 实施例8

[0114] 本实施例是在实施例6基础增加钒离子的摩尔浓度。具体制备方法同实施例4,不同之处在于电解液中离子浓度不同。其中,正极电解液离子组成为2.85M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、1.9M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为4.05M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、1.9M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0115] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0116] 正极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{\text{nt}}) = 1.60$ ;

[0117]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) = 0.35$ ;

[0118] 负极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{\text{nt}}) = 2.10$ ;

[0119]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) = 0.25$ 。

[0120] 实施例9

[0121] 本实施例是在实施例7基础增加钒离子的摩尔浓度。具体制备方法同实施例4,不同之处在于电解液中离子浓度不同。其中,正极电解液离子组成为4.7M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、5.6M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为5.9M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、5.6M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0122] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0123] 正极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{\text{nt}}) = 2.38$ ;

[0124]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) = 0.21$ ;

[0125] 负极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{\text{nt}}) = 2.88$ ;

[0126]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) = 0.17$ 。

[0127] 实施例10

[0128] 本实施例是在实施例8基础上增加钒离子的摩尔浓度。具体制备方法同实施例5,不同之处在于预设离子浓度不同。其中,正极电解液中离子组成为2.85M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、1.3M的 $\text{H}^+$ 和2.7M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为4.2M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、1.3M的 $\text{H}^+$ 和2.7M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0129] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0130] 正极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{\text{nt}}) = 1.60$ ;

[0131]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) = 0.35$ ;

[0132] 负极侧: $[\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{V}^{\text{nt}}) = 1.93$ ;

[0133]  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{Br}^-) + \text{c}(\text{I}^-)]/\text{c}(\text{SO}_4^{2-}) = 0.24$ 。

[0134] 实施例11

[0135] 本实施例是在实施例9的基础上增加钒离子的摩尔浓度。具体制备方法同实施例5,不同之处在于预设离子浓度不同。其中,正极电解液中离子组成为4.7M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、5M的 $\text{H}^+$ 和2.7M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为6.05M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、5M的 $\text{H}^+$ 和2.7M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0136] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0137] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 2.38$ ;

[0138]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.21$ ;

[0139] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 2.61$ ;

[0140]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.17$ 。

[0141] 实施例12

[0142] 本实施例是在实施例3的基础上增加钒离子的浓度。具体制备方法同实施例3,不同之处在于预设离子浓度不同。其中,正极电解液中离子组成为2.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1.7M的 $\text{Br}^-$ 、1.79M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、4.5M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为2.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.7M的 $\text{Br}^-$ 、2.79M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、4.5M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0143] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0144] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 3$ ;

[0145]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.4$ ;

[0146] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 4$ ;

[0147]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 2.2$ 。

[0148] 实施例13

[0149] 本实施例的正极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.79M的 $\text{Br}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、0.5M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、5.49M的 $\text{Br}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、0.5M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Cl}^-$ 。

[0150] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0151] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 2$ ;

[0152]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 7$ ;

[0153] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 3$ ;

[0154]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 11$ 。

[0155] 实施例14

[0156] 本实施例是在实施例13的基础上提高了钒离子的浓度,溴离子用氯离子取代。具体制备方法同实施例12,不同之处在于预设离子浓度不同。其中,正极电解液中离子组成为3.0M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.49M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、1.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为3.0M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.89M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、1.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0157] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0158] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 1.46$ ;

[0159]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.167$ ;

[0160] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 2.42$ ;

[0161]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.933$ 。

[0162] 实施例15

[0163] 本实施例是在实施例13的基础上提高了溴离子和钒离子的浓度(或在实施例14基础上,用溴替代氯)。具体制备方法同实施例13,不同之处在于预设离子浓度不同。其中,正极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、5.49M的 $\text{Br}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、1.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、7.89M的 $\text{Br}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、1.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Cl}^-$ 。

[0164] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0165] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 2.5$ ;

[0166]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 11$ ;

[0167] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 3.5$ ;

[0168]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 15.8$ 。

[0169] 实施例16

[0170] 本实施例是在实施例14基础上增加氢离子的浓度,且碘离子浓度取上限。具体制备方法同实施例12,不同之处在于预设离子浓度不同。其中,正极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、5.5M的 $\text{Cl}^-$ 、2M的 $\text{I}^-$ 、3.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、7.9M的 $\text{Cl}^-$ 、2M的 $\text{I}^-$ 、3.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0171] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0172] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 3.33$ ;

[0173]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 15$ ;

[0174] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 4.33$ ;

[0175]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 19.8$ 。

[0176] 实施例17

[0177] 本实施例是在实施例15的基础上,基础上增加氢离子的浓度,且碘离子浓度取上限(或在实施例16基础上,用溴替代氯)。具体制备方法同实施例13,不同之处在于预设离子浓度不同。其中,正极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、5.5M的 $\text{Br}^-$ 、2M的 $\text{I}^-$ 、3.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、7.9M的 $\text{Br}^-$ 、2M的 $\text{I}^-$ 、3.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Cl}^-$ 。

[0178] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0179] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 3.33$ ;

[0180]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 15$ ;

[0181] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 4.33$ ;

[0182]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 19.8$ 。

[0183] 实施例18

[0184] 本实施例16-17相比,本实施例在电解液中同时引入氯和溴离子。本实施例的电解液制备方法如下:

[0185] 将高纯四氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_4$ )与高纯三氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_3$ )分别溶解于硫酸、盐酸、氢溴酸和氢碘酸混酸溶液中,制成用于硫酸、盐酸、氢溴酸与氢碘酸作为支持电解质的前驱液,其中正极为四价钒的四元混酸电解液,负极为三价钒的四元混酸电解液,向前驱液中加入硫酸、盐酸、氢溴酸、氢碘酸和水调整配方获得全钒液流电池四元混酸电解液。其中,所得四元混酸电解液包括正极电解液和负极电解液,控制正极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2M

的 $\text{Cl}^-$ 、5.5M的 $\text{Br}^-$ 、1M的 $\text{I}^-$ 、4.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、4.4M的 $\text{Cl}^-$ 、5.5M的 $\text{Br}^-$ 、1M的 $\text{I}^-$ 、4.7M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0186] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0187] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{nt}}) = 3.75$ ；

[0188]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 17$ ；

[0189] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{nt}}) = 4.75$ ；

[0190]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 21.8$ 。

[0191] 实施例19

[0192] 本实施例是在实施例13基础上增加硫酸和碘离子的浓度。其中，正极电解液中离子组成为2M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、3.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为2M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、5.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Cl}^-$ 。

[0193] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0194] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{nt}}) = 3$ ；

[0195]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 2$ ；

[0196] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{nt}}) = 4$ ；

[0197]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 3$ 。

[0198] 实施例20

[0199] 本实施例是在实施例19基础上调整各离子的浓度。其中，正极电解液中离子组成为1.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、4M的 $\text{Br}^-$ 、1M的 $\text{I}^-$ 、4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为1.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、6M的 $\text{Br}^-$ 、1M的 $\text{I}^-$ 、4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Cl}^-$ 。

[0200] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0201] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{nt}}) = 3.25$ ；

[0202]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 3.33$ ；

[0203] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{nt}}) = 4.25$ ；

[0204]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 4.67$ 。

[0205] 实施例21

[0206] 本实施例的正极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1.4M的 $\text{Cl}^-$ 、4.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.4M的 $\text{Cl}^-$ 、5.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0207] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0208] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{nt}}) = 3.6$ ；

[0209]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 8$ ；

[0210] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{nt}}) = 4.6$ ；

[0211]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 10.5$ 。

[0212] 实施例22

[0213] 本实施例的正极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1.4M的 $\text{Cl}^-$ 、4.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、2M的 $\text{H}^+$ 、2M的 $\text{K}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.4M的 $\text{Cl}^-$ 、5.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、2M的 $\text{H}^+$ 、2M的 $\text{K}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0214] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0215] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 3.6$ ;

[0216]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 8$ ;

[0217] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 4.6$ ;

[0218]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 10.5$ 。

[0219] 实施例23

[0220] 本实施例的正极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1.4M的 $\text{Cl}^-$ 、4.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、2M的 $\text{H}^+$ 、2M的 $\text{Na}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.4M的 $\text{Cl}^-$ 、5.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、2M的 $\text{H}^+$ 、2M的 $\text{Na}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0221] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0222] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 3.6$ ;

[0223]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 8$ ;

[0224] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 4.6$ ;

[0225]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 10.5$ 。

[0226] 实施例24

[0227] 本实施例的正极电解液中离子组成为1M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1M的 $\text{Cl}^-$ 、4.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、3.5M的 $\text{H}^+$ 、0.5M的 $\text{K}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为1.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1M的 $\text{Cl}^-$ 、5.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、3.5M的 $\text{H}^+$ 、0.5M的 $\text{K}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0228] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0229] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 3.5$ ;

[0230]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 6$ ;

[0231] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 4.25$ ;

[0232]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 4.67$ 。

[0233] 实施例25

[0234] 本实施例的正极电解液中离子组成为2M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2M的 $\text{Cl}^-$ 、2.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、5M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为2M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2M的 $\text{Cl}^-$ 、4.9M的 $\text{Br}^-$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、5M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0235] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0236] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 3.5$ ;

[0237]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 2.5$ ;

[0238] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 4.5$ ;

[0239]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 3.5$ 。

[0240] 实施例26

[0241] 本实施例的正极电解液中离子组成为2.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、4M的 $\text{Cl}^-$ 、1.9M的 $\text{Br}^-$ 、1.1M的 $\text{I}^-$ 、7.2M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为3M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、4M的 $\text{Cl}^-$ 、1.9M的 $\text{Br}^-$ 、1.1M的 $\text{I}^-$ 、5.8M的 $\text{H}^+$ 和2.4M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0242] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0243] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 3.96$ ;

[0244]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 2.8$ ;

[0245] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 4.17$ ;

[0246]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 2.33$ 。

[0247] 实施例27

[0248] 本实施例的正极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1.4M的 $\text{Cl}^-$ 、4.99M的 $\text{Br}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、3M的 $\text{H}^+$ 、1M的 $\text{Na}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.4M的 $\text{Cl}^-$ 、5.99M的 $\text{Br}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、3M的 $\text{H}^+$ 、1M的 $\text{Na}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0249] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0250] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 3.6$ ；

[0251]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 8$ ；

[0252] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 4.6$ ；

[0253]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 10.5$ 。

[0254] 实施例28

[0255] 本实施例的正极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1.4M的 $\text{Cl}^-$ 、4.99M的 $\text{Br}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、3M的 $\text{H}^+$ 、1M的 $\text{K}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ，负极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.4M的 $\text{Cl}^-$ 、5.99M的 $\text{Br}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、3M的 $\text{H}^+$ 、1M的 $\text{K}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0256] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0257] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 3.6$ ；

[0258]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 8$ ；

[0259] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 4.6$ ；

[0260]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 10.5$ 。

[0261] 对比例1

[0262] 本对比例是在实施例1基础上，去掉碘离子并适当调节硫酸根离子。正极电解液中离子组成为1.85M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{VO}^{2+}$ ；负极电解液中离子组成为2.65M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0263] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0264] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 1.16$ ；

[0265]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0$ ；

[0266] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 1.66$ ；

[0267]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0$ 。

[0268] 对比例2

[0269] 本对比例是在实施例1基础上，电解液中添加过量的碘离子(2.4M)。

[0270] 正极电解液中离子组成为1.85M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.4M的 $\text{I}^-$ 、2.9M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{VO}^{2+}$ ；负极电解液中离子组成为2.65M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.4M的 $\text{I}^-$ 、2.9M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0271] 上述正极电解液和负极电解液中，离子浓度满足下式：

[0272] 正极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 2.66$ ；

[0273]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.30$ ；

[0274] 负极侧： $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{\text{n}+}) = 3.16$ ；

[0275]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.91$ 。

[0276] 对比例3

[0277] 本对比例是在实施例1基础上，电解液中氢离子浓度低于下限值。正极电解液中离

子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.29M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、0.1M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{VO}^{2+}$ ；负极电解液中离子组成为0.5M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、3.89M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、0.1M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0278] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0279] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=1.75$ ;

[0280]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=4.6$ ;

[0281] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=2.75$ ;

[0282]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=7.8$ 。

[0283] 对比例4

[0284] 本对比例是在实施例1基础上,电解液中硫酸根离子和氢离子的浓度均超出上限,电解液的离子浓度关系不满足关系式。正极电解液中离子组成为7M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、11.8M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{VO}^{2+}$ ；负极电解液中离子组成为7.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、11.8M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0285] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0286] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=5$ ;

[0287]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=0.14$ ;

[0288] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=5.5$ ;

[0289]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=0.13$ 。

[0290] 对比例5

[0291] 本对比例是在实施例1基础上,电解液中钒离子的浓度超出上限,氢离子浓度偏低。正极电解液中离子组成为2.85M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、0.9M的 $\text{H}^+$ 和2.9M的 $\text{VO}^{2+}$ ；负极电解液中离子组成为4.3M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、0.9M的 $\text{H}^+$ 和2.9M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0292] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0293] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=1.33$ ;

[0294]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=0.35$ ;

[0295] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=1.83$ ;

[0296]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=0.23$ 。

[0297] 对比例6

[0298] 本对比例是在实施例1基础上,电解液中钒离子的浓度超出上限,负极电解液硫酸根离子超出上限。正极电解液中离子组成为4.7M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、4.6M的 $\text{H}^+$ 和2.9M的 $\text{VO}^{2+}$ ；负极电解液中离子组成为6.15M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{Cl}^-$ 、0.5M的 $\text{I}^-$ 、4.6M的 $\text{H}^+$ 和2.9M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0299] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0300] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=1.97$ ;

[0301]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=0.21$ ;

[0302] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=2.47$ ;

[0303]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=0.16$ 。

[0304] 对比例7

[0305] 本对比例是在实施例21基础上,电解液中去掉了碘离子,但保留氯离子和溴离子。正极电解液中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、1.4M的 $\text{Cl}^-$ 、5M的 $\text{Br}^-$ 、4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ；负极电解液

中离子组成为0.8M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、2.4M的 $\text{Cl}^-$ 、6M的 $\text{Br}^-$ 、4M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0306] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0307] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=3.6$ ;

[0308]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=8$ ;

[0309] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=4.6$ ;

[0310]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=10.5$ 。

[0311] 对比例8

[0312] 本对比例在实施例16基础上,调整电解液的离子浓度关系不满足关系式。正极电解液中离子组成为0.3M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、6.59M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、3.2M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中离子组成为0.3M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、7.59M的 $\text{Cl}^-$ 、0.01M的 $\text{I}^-$ 、2.2M的 $\text{H}^+$ 和2M的 $\text{V}^{3+}$ 。两侧电解液均不含 $\text{Br}^-$ 。

[0313] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0314] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=3.45$ ;

[0315]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=22$ ;

[0316] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=3.95$ ;

[0317]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=25.33$ 。

[0318] 对比例9

[0319] 本对比例是在对比例1基础上,仅在正极电解液加碘离子,负极电解液不加碘离子。正极电解液中离子组成为1.80M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.1M的 $\text{I}^-$ 、0.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{VO}^{2+}$ ;负极电解液中离子组成为2.65M的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、0.5M的 $\text{H}^+$ 和1.6M的 $\text{V}^{3+}$ 。

[0320] 上述正极电解液和负极电解液中,离子浓度满足下式:

[0321] 正极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=1.16$ ;

[0322]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=0.056$ ;

[0323] 负极侧: $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+})=1.66$ ;

[0324]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-})=0$ 。

[0325] 对实施例1-28与对比例1-9的电解液组装液流电池测试电池性能、氯气析出状态,并进行电极腐蚀加速实验进行评估腐蚀性与正极高温稳定性。具体测试数据参见表1-2。电解液综合性能的评价过程和结果见表3-6和图1-2。

[0326] 其中电池性能测试采用5W单节电池,采用恒流充电+恒压充电+恒流放电的模式进行,控制OCV区间为1.25-1.54V,恒流充电电密为110 mA/cm<sup>2</sup>,截止电压为1.65V,恒压充电过程保持1.65V恒压充电,直至OCV达到1.54V;恒流放电电密为110 mA/cm<sup>2</sup>,放电至OCV到达1.25V。

[0327] 库伦效率=放电Ah/充电Ah\*100%;

[0328] 能量效率=放电Wh/充电Wh\*100%

[0329] 电压效率=能量效率/库伦效率\*100%;

[0330] 电解液的能量密度=放电能量/电解液体积;

[0331]  $\text{Cl}_2$ 析出状态对比检测采用隔膜泵抽取经过20个充放电循环后正极储罐上方的气体进入氢氧化钠溶液中,并用离子色谱法测定氢氧化钠溶液中的氯离子浓度,进而推算出20个充放电循环后氯气的累积析出量;电极腐蚀加速实验:采用5W单节电池,采用恒流充电

+恒压充电+恒流放电的模式进行,恒流充电电密为 $110 \text{ mA/cm}^2$ ,截止电压为 $1.8\text{V}$ ,再以 $1.8\text{V}$ 恒压充电至 $\text{OCV}=1.7\text{V}$ ,最后以 $110 \text{ mA/cm}^2$ 放电至截止电压 $1\text{V}$ ,循环50次后打开电池观察电极的腐蚀情况。

[0332] 正极高温稳定性测试采用恒电密+恒压充放模式将电解液充电至 $1.54\text{V}$ 的开路电压,随后取出正极放置于 $50^\circ\text{C}$ 的水浴锅中,3天后观察正极状态。

[0333] 表1:实施例1-28与对比例1-7的电解液的单电池性能测试结果

组别	库伦效率%	电压效率%	能量效率%	能量密度 <u>Wh/L</u>
实施例 1	95.12%	86.08%	81.88%	21.34
实施例 2	92.22%	86.21%	80.52%	21.66
实施例 3	95.32%	86.23%	82.19%	21.85
实施例 4	92.15%	87.52%	80.65%	24.04
实施例 5	90.77%	87.98%	80.23%	25.37
实施例 6	93.67%	87.01%	81.50%	29.57
实施例 7	91.92%	82.48%	78.82%	30.42
实施例 8	94.02%	83.55%	78.55%	34.19
实施例 9	92.16%	87.48%	79.09%	34.18
实施例 10	94.78%	78.13%	74.05%	36.95
实施例 11	93.06%	76.85%	73.52%	36.46
实施例 12	95.92%	86.03%	82.52%	26.76
实施例 13	90.86%	86.45%	78.55%	33.76
实施例 14	95.88%	85.74%	82.21%	32.04
实施例 15	88.27%	83.31%	83.54%	40.82
实施例 16	92.47%	86.14%	79.93%	36.37
实施例 17	86.55%	82.31%	81.24%	42.27
实施例 18	88.58%	84.77%	74.37%	42.28
实施例 19	90.84%	88.02%	79.96%	34.94
实施例 20	89.12%	87.43%	77.92%	35.81

[0334]

实施例 21	89.58%	87.89%	78.73%	35.87
实施例 22	89.67%	87.22%	78.21%	35.79
实施例 23	89.70%	86.74%	77.81%	35.71
实施例 24	92.61%	90.84%	83.71%	36.86
实施例 25	90.55%	89.02%	79.82%	36.49
实施例 26	92.57%	88.64%	79.50%	36.82
实施例 27	89.72%	86.91%	77.98%	35.68
实施例 28	89.67%	87.25%	78.24%	35.77
对比例 1	91.53%	80.58%	70.75%	21.63
对比例 2	87.58%	82.12%	71.92%	16.88
对比例 3	91.26%	72.17%	67.31%	21.96
对比例 4	91.87%	78.03%	71.60%	22.81
对比例 5	93.84%	72.13%	72.20%	27.2
对比例 6	92.04%	73.22%	68.12%	38.08
对比例 7	85.52%	76.05%	62.73%	31.22
对比例 8	85.21%	73.21%	60.77%	30.88
对比例 9	91.76%	81.67%	72.74%	22.43

[0335] 表2:实施例1-28与对比例1-7的电解液的氯气析出状态、电极腐蚀情况与正极高温稳定性数据

	氯气累积析出 (mg/L)	腐蚀性	正极高温稳定性
实施例 1	N/A	严重腐蚀	严重析出
实施例 2	N/A	轻微腐蚀	轻微析出
实施例 3	0.07	轻微腐蚀	轻微析出
实施例 4	0	轻微腐蚀	未析出
实施例 5	0	严重腐蚀	未析出
实施例 6	0	轻微腐蚀	严重析出
实施例 7	0	严重腐蚀	未析出
实施例 8	0	轻微腐蚀	严重析出
实施例 9	0	严重腐蚀	严重析出
实施例 10	0	严重腐蚀	严重析出
实施例 11	0	轻微腐蚀	轻微析出
实施例 12	0.25	未腐蚀	轻微析出
实施例 13	N/A	未腐蚀	轻微析出
实施例 14	2.12	轻微腐蚀	严重析出
实施例 15	N/A	轻微腐蚀	严重析出
实施例 16	4.31	未腐蚀	严重析出
实施例 17	N/A	未腐蚀	严重析出
实施例 18	0.28	严重腐蚀	轻微析出
实施例 19	N/A	未腐蚀	未析出
实施例 20	N/A	未腐蚀	未析出

[0336]	实施例 21	0.05	未腐蚀	未析出
	实施例 22	0.06	未腐蚀	轻微析出
	实施例 23	0.05	未腐蚀	轻微析出
	实施例 24	0.05	未腐蚀	未析出
	实施例 25	0.15	未腐蚀	未析出
	实施例 26	0.04	未腐蚀	未析出
	实施例 27	0.06	未腐蚀	未析出
	实施例 28	0.05	未腐蚀	未析出
	对比例 1	N/A	严重腐蚀	严重析出
	对比例 2	N/A	轻微腐蚀	未析出
	对比例 3	0.02	严重腐蚀	严重析出
	对比例 4	0	严重腐蚀	未析出
	对比例 5	0	严重腐蚀	严重析出
	对比例 6	0	严重腐蚀	严重析出
	对比例 7	0.04	轻微腐蚀	未析出
	对比例 8	4.57	严重腐蚀	严重析出
	对比例 9	N/A	严重腐蚀	严重析出

[0337] 实施例1-2与对比例1的实验结果显示,不含碘离子的情况下,电解液的能量效率和电压效率下降明显,而与对比例2相比可知,当电解液中碘离子的浓度过高时导致钒反应占比减少,库伦效率、电压效率、能量效率、能量密度都显著下降,这可能是碘离子浓度过高时,容易转化成碘单质,造成了钒电解液的价态失衡,引起能量密度的衰减,也加剧了自放电引起库伦效率明显下降。实施例3-4与实施例1-2相比,引入氯离子后,电极反应的产物由 $I_2$ 变为 $ICl$ ,提升了电极对的电极电势并改善了可逆性,电压效率或能量密度有所上升。

[0338] 各实施例与对比例3相比,当电解液中氢离子浓度过低时,电解液的电导率下降且电池的能量效率和电压效率损失严重。同时,对比例4中的氢离子浓度过高时,同样不利于能量效率的提高。结果显示,适当增加质子浓度可以改善单电池的电压效率与正极稳定性,而过量增加质子浓度会导致溶液粘度增加导致电导率和液体更新速率下降,导致能量效率下降并会加剧电解液对电极的腐蚀性。

[0339] 各实施例与对比例5、对比例6比较可知,增加电解液中的钒浓度会显著增加电解液的能量密度,但会引起电解液粘度的增加,引起电导率和液体更新速率的下降,进而导致电压效率和能量效率显著下降;同时,钒浓度的上升会加剧电极腐蚀和析氯情况,并会削弱正极高温稳定性。实施例21与对比例7相比可知,在缺少 $I^-$ 的情况下,电解液的能量密度和能量效率都明显变差。

[0340] 各实施例与对比例8比较可知,硫酸根离子浓度过低, $[c(Cl^-) + c(Br^-) + c(I^-)]$ 占比过大时,氯气析出严重且能量效率过低。

[0341] 各实施例与对比例9比较可知,仅正极电解液中的加入碘离子,对电解液的能量效率和能量密度没有明显改善作用。

[0342] 实施例21-28中引入碘、溴、氯等离子,在维持较好的电压效率、能量效率、能量密

度的情况下,能够缓解了电解液的析出和腐蚀问题,电池综合性能较好。

[0343] 实施例和对比例相比较,实施例各电解液的能量效率%均高于对比例;而如实施例9-10所示,在电压效率相当的情况下,电解液的能量密度明显高于对比例。

[0344] 由于在实际研发过程中,更多地考虑电池电解液的综合性能,因此接下来进一步对实施例1-28及对比例1-9的电解液进行综合评定。评定方法为采用多维度加权评分法,根据指标重要性赋予权重,最终计算得到百分制综合得分。具体公式和计算步骤如下:

[0345] 1、计算公式

[0346] 综合得分(百分制) = [(库伦效率标准化值 × 20%) + (电压效率标准化值 × 20%) + (能量效率标准化值 × 20%) + (能量密度标准化值 × 20%) + (氯气析出得分标准化值 × 10%) + (腐蚀性得分标准化值 × 5%) + (稳定性得分标准化值 × 5%)] × 100

[0347] 2、详细计算步骤

[0348] (1) 指标分类与处理规则

[0349] 根据7项评价指标的特性,分为量化指标见表3,定性指标见表4。

[0350] 表3:

指标名称	原始数据特征	处理方法
库伦效率%	0-1 之间的小数 (如 0.95)	直接使用原始值 (已天然标准化)
电压效率 %	0-1 之间的小数 (如 0.86)	直接使用原始值 (已天然标准化)
能量效率 %	0-1 之间的小数 (如 0.82)	直接使用原始值 (已天然标准化)
能量密度 Wh/L	16.88-42.32 的数值	Min-Max 标准化: (原始值-最小值) / (最大值-最小值)
氯气累积析出量 (mg/L)	0-4.31 的数值 (含缺失值)	①缺失值用平均值填充; ②反向计分: (最大值-原始值)/最大值×3; ③标准化: 结果/3

[0351] 表4:

指标名称	原始分类	赋值规则	标准化方法
腐蚀性	严重腐蚀、轻微腐蚀、无腐蚀	严重腐蚀=1, 轻微腐蚀=2, 无腐蚀=3	赋值结果/3
正极高温稳定性	严重析出、轻微析出、未析出	严重析出=1, 轻微析出=2, 未析出=3	赋值结果/3

[0352] (2) 权重设定依据

[0353] 权重分配基于全钒液流电池电解液的实际应用需求,效率指标优先,兼顾安全性,具体权重占比及依据如表5。

[0354] 表5:

指标名称	权重占比	权重设定依据
库伦效率 %	20%	反映电荷损失程度,核心性能指标
电压效率 %	20%	反映电压损失程度,影响输出功率
能量效率 %	20%	综合反映能量转换能力,关键评价指标
能量密度 Wh/L	20%	影响电池体积和储能容量,实用化关键
氯气累积析出量	10%	氯气析出存在安全风险,需重点关注
腐蚀性	5%	影响电池寿命,相对次要但需控制
正极高温稳定性	5%	高温场景下的稳定性,特定场景需求

[0355] 本次全钒液流电池电解液评价体系中,“效率指标占80%+安全指标占 20%”的权重分配,是基于全钒液流电池的技术原理推导得出的。以下是本评价体系的底层逻辑。

[0356] 第一、符合全钒液流电池的核心技术定位

[0357] 全钒液流电池作为储能型电池,其核心价值是“高效存储与转换电能”,效率指标直接决定了技术可行性和经济价值,这是权重设计的底层逻辑。

[0358] 库伦效率(20%):反映电荷传递过程中的损耗程度,库伦效率低意味着充放电时大量电荷用于副反应(如活性物质透膜迁移、析氢副反应等),会显著加剧电解液失衡速率,是保障电池“容量稳定”的基础指标。

[0359] 电压效率(20%):反映电池输出电压与理论电压的差距,直接影响电池的输出功率。对于需要稳定供电的场景(如数据中心备用电源),电压效率低会导致恒功率输出区间较窄,脱离恒功率运行区间后的功率波动会影响负载设备正常运行,是保障“供电质量”的关键指标。

[0360] 能量效率(20%):直接反映电解液将电能转化为化学能(充电)和反向转化(放电)的综合能力,是评价电池性能的“第一指标”。若能量效率低于70%,会导致大量能量损耗,无法满足商业储能的经济性要求(如电网调峰、备用电源等场景)。

[0361] 能量密度(20%):决定电池系统的体积和重量。全钒液流电池的传统短板是能量密度较低(通常低于50Wh/L),若能量密度过低,会导致储能系统占地面积过大、建设成本上升(如电站级储能需额外征地),因此是制约其“实用化推广”的核心指标。4项效率指标共同构成了电解液的“核心性能支柱”,设定80%的权重占比。

[0362] 第二、平衡“性能优先”与“安全保障”

[0363] 钒液流电池系统的长期稳定与本征安全是钒液流电池的核心竞争力,安全性指标是钒液流电池的电解液设计另一个关注的重点:

[0364] 1、安全指标的“底线属性”:安全指标(氯气析出、腐蚀性、高温稳定性)的作用是“排除不合格产品”而非“决定优秀产品”。例如:

[0365] 氯气析出量过高会导致电解液失衡、设备腐蚀,此类样本会被直接判定为“不合格”,但合格样本间的氯气析出量差异(如0.00mg/L vs 0.05mg/L)对综合性能的影响远小于效率差异(如80%能量效率vs 70%能量效率)。

[0366] 腐蚀性和高温稳定性同理,只要达到“轻微腐蚀”“轻微析出”的合格标准,其对综合性能的边际影响会显著下降,因此仅分配5%权重,避免“因安全指标过度苛刻而排除高效样本”。

[0367] 效率指标的“竞争属性”:在安全达标的前提下,电解液的竞争力完全由效率指标决定。这主要是考虑到行业技术迭代的实际规律为“先通过效率突破实现商业化,再通过工艺优化提升安全性”。例如,实施例14的能量效率82.21%、氯气析出 2.12mg/L,此类样本在实际应用中通过简单的系统优化(如增加气体收集与处理装置、控制系统运行温度等)即可规避安全风险。

[0368] 根据以上评价规格,对本发明实施例1-28和对比例1-8的电解液进行评分,结果如表6。

[0369] 表6:

综合排名	样本编号	综合得分	评价结果
1	实施例 24	69.49	优
2	实施例 26	65.73	优
3	实施例 12	64.57	优
4	实施例 25	61.74	优
5	实施例 14	60.95	优
6	实施例 8	60.61	优
7	实施例 19	60.52	优
8	实施例 6	58.90	良
9	实施例 21	58.71	良
10	实施例 10	58.60	良
11	实施例 15	58.46	良
12	实施例 28	58.37	良
13	实施例 27	58.14	良
14	实施例 3	58.02	良
15	实施例 11	57.87	基本符合设计要求
16	实施例 13	56.73	基本符合设计要求
17	实施例 22	56.67	基本符合设计要求
18	实施例 23	56.33	基本符合设计要求
19	实施例 20	56.22	基本符合设计要求
20	实施例 17	56.05	基本符合设计要求

	21	实施例 7	55.62	基本符合设计要求
	22	实施例 4	54.31	基本符合设计要求
	23	实施例 16	52.88	基本符合设计要求
	24	实施例 1	52.81	基本符合设计要求
	25	实施例 18	51.50	基本符合设计要求
	26	实施例 5	50.74	基本符合设计要求
	27	实施例 9	50.61	基本符合设计要求
	28	实施例 2	50.12	基本符合设计要求
[0370]	29	对比例 6	49.19	不符合设计要求
	30	对比例 5	47.54	不符合设计要求
	31	对比例 4	43.23	不符合设计要求
	32	对比例 9	39.41	不符合设计要求
	33	对比例 1	36.61	不符合设计要求
	34	对比例 8	34.36	不符合设计要求
	35	对比例 3	34.29	不符合设计要求
	36	对比例 7	31.84	不符合设计要求
	37	对比例 2	31.52	不符合设计要求

[0371] 如图2,通过不同样本类型综合得分对比可知,所有实施例的综合评价得分高于对比例,具有显著性。由图1可知,实施例24、26、12、25、14、8、19、6、21、10等的综合评价得分超过58分,在所有例子中排在前10,具有较好的储能应用前景。这10组实施例中,正极电解液和负极电解液中钒离子摩尔浓度为2.0-2.7M;溴离子和氯离子摩尔浓度不同时取零,且正极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为0.5M-7.0M,负极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为1.0M-8.4M,两侧电解液碘离子浓度 0.01-1.1M;硫酸根摩尔浓度为0.8-4.2M;氢离子浓度为1.3M-7.2M且符合电荷平衡;电解液中离子摩尔浓度满足如下算式:

[0372] 正极侧:  $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 1.46-3.96$ ;

[0373]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.167-8.0$ ;

[0374] 负极侧:  $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 1.93-4.60$ ;

[0375]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.24-10.5$ 。

[0376] 特别地,当电解液满足以下要求时所得电解液性能显著优于其他实施例和对比例:①正极电解液和负极电解液中钒离子摩尔浓度为2-2.4M;②溴离子和氯离子摩尔浓度分别>0,且正极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为3.5M-7M,负极电解液中碘离子、溴离子和氯离子的摩尔浓度总和为5.5M-7M,两侧电解液碘离子浓度0.01-1.1M;③硫酸根摩尔浓度为1.0-3.0M;④氢离子浓度为3.5-7.2M且符合电荷平衡;⑤电解液中离子摩尔浓度满足如下算式:

[0377] 正极侧:  $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 3.0-3.96$ ;

[0378]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.4-6.0$ ;

[0379] 负极侧:  $[c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{V}^{n+}) = 4.0-4.5$ ;

[0380]  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{Br}^-) + c(\text{I}^-)]/c(\text{SO}_4^{2-}) = 2.2 - 4.67$ 。

[0381] 如实施例24、26、12、25的综合评价得分 $\geq 61$ ,具有更优的储能开发应用前景。

[0382] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,或者在以上实施例中的技术特征不互相冲突的情况下,可以按照实施例中记载的方式进行组合,而这些修改,替换或组合并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

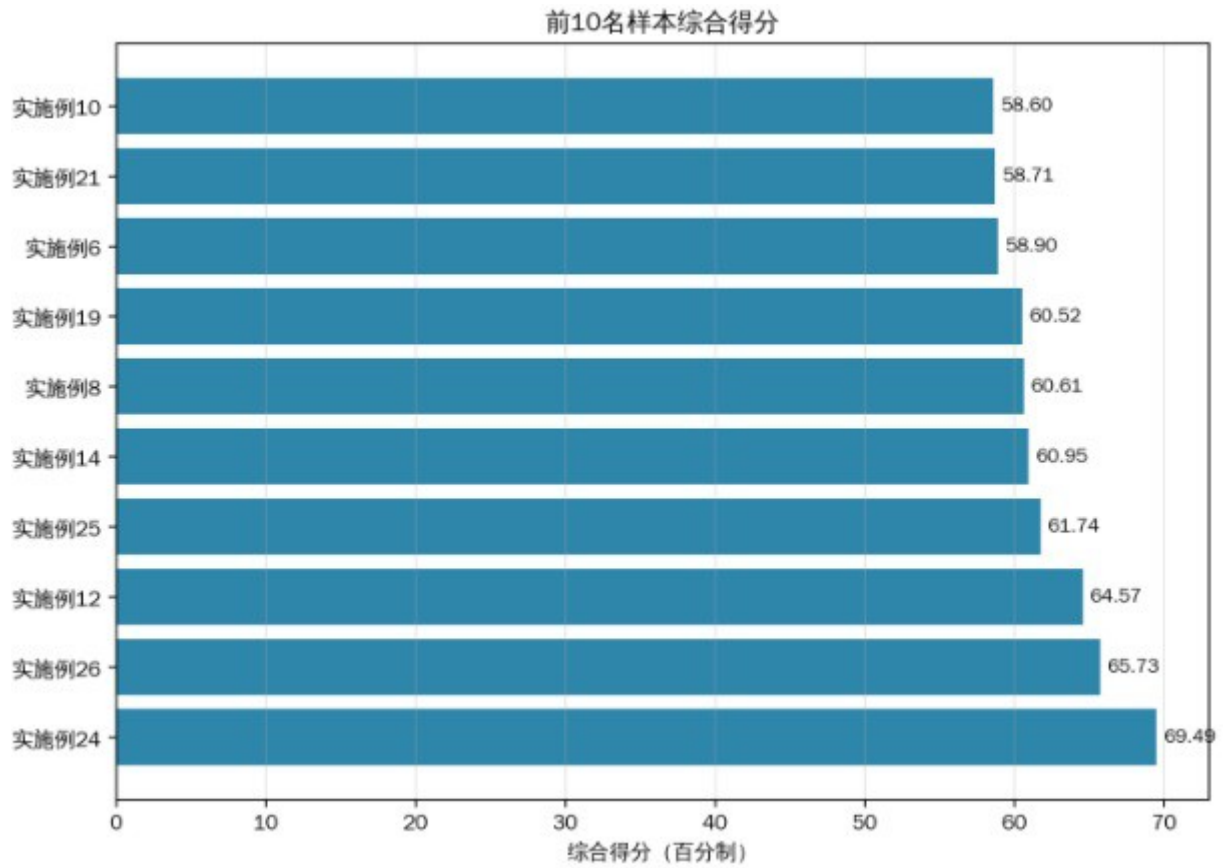


图 1

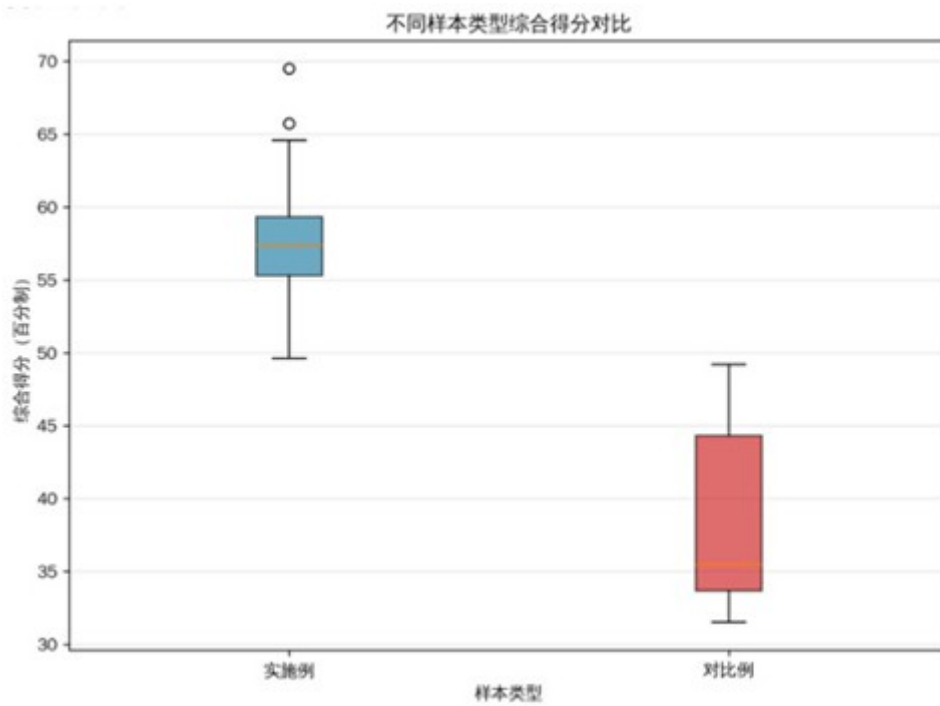


图 2